

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP200 54519 4814

Rec'd PCT/PTO 22 DEC 2006

10/556718



REC'D	05 JUL 2004
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EP04/4814

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 21 628.6

Anmeldetag: 13. Mai 2003

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Lederherstellung

IPC: C 14 C 9/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, das mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropfcopolymerisate mindestens zwei verschiedene Monomere einpolymerisiert enthalten, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 15 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und ein Monomer B2 einpolymerisiert enthalten.
- 20 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ppropfcopolymerisat aufgebaut ist aus
- 25 einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus B1 und B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.
- 30 5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seitenketten B am Ppropfcopolymerisat größer ist als 35 Gew.-%.
- 35 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Ppropfgrundlage A um einen Polyether handelt.
7. Hilfsmittel für die Lederherstellung, enthaltend mindestens ein Ppropfcopolymerisat, welches mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomere einpolymerisiert enthält, wobei das monoethylenisch ungesättigte Monomer mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält.

- 5 8. Hilfsmittel für die Lederherstellung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Ppropfcopolymerisat mindestens zwei verschiedene Monomere, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, einpolymerisiert enthält.
- 10 9. Hilfsmittel für die Lederherstellung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Ppropfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert enthalten.
10. Verfahren zur Herstellung von Leder unter Verwendung von mindestens einem Hilfsmittel für die Lederherstellung nach einem der Ansprüche 7 bis 9.
11. Leder, hergestellt nach Anspruch 10.

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Lederherstellung

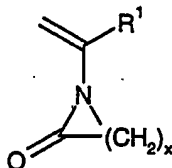
Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.
- 10 Zur Herstellung von Leder können bei der Vor-, Haupt- und Nachgerbung Polymere eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Polymeren in der Vorgerbung kann dabei in vielen Fällen auf Cr-Verbindungen ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden. Die Wahl der Polymeren kann die Eigenschaften des Lederendprodukts beeinflussen. Für die Wahl der Polymeren werden in der Literatur unterschiedliche Vorschläge gemacht.
- 15 Aus WO 93/17130 ist bekannt, dass sich bestimmte Maleinimidcopolymere beispielsweise in der Nachgerbung einsetzen lassen.
- 20 Zur Herstellung von Leder sind die im Stand der Technik genannten Polymere jedoch in vielen Fällen nicht optimal. Beispielsweise lassen sich die nach den bisherigen Methoden hergestellten Leder in ihrer Fülle, ihrer Narbenbeschaffenheit und den Oberflächeneigenschaften verbessern. Weiterhin ist die Verteilung der in der Nachgerbung eingesetzten Fette im Lederquerschnitt noch nicht optimal. Schließlich lässt sich auch
- 25 die in der Nachgerbung erzielte Farbstärke in einigen Fällen noch verbessern.
- Demgemäß wurde die eingangs definierten Hilfsmittel für die Lederherstellung gefunden.
- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Lederherstellung verwendete Ppropfcopolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Ppropfcopolymerisate bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer, ausgewählt aus B1 und B2, einpolymerisiert enthalten, das mindestens einen
- 35 stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Lederherstellung verwendete Ppropfcopolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Ppropfcopolymerisate bezeichnet werden,
- 40 dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei verschiedene monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, die jeweils mindestens

2

einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten. Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Pfcopolymerisate mindestens ein Monomer B1 und mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate als Monomer B1 mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



- 10 einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6

- 15 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Im Einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-δ-valerolactam und N-Vinyl-ε-caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

20

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

25

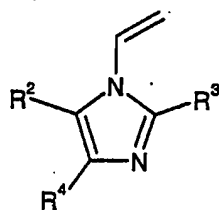
- 30 Bevorzugte Heterocyclusen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

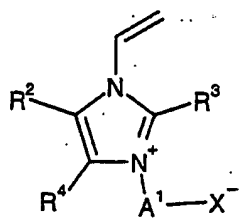
35

3

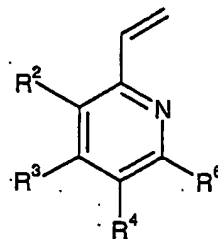
Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f



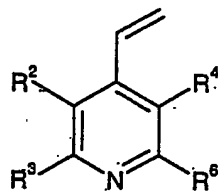
II a



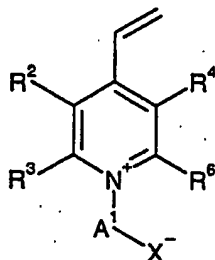
II b



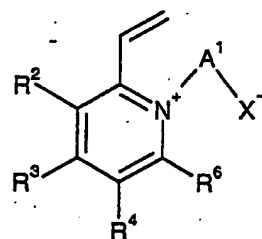
II c



II d



II e



II f

5

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

R², R³, R⁴, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;

10

A¹ C₁-C₂₀-Alkylen, beispielsweise -CH₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylen; insbesondere -CH₂-, -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-.

15

X⁻ -SO₃⁻, -OSO₃⁻, -COO⁻, -OPO(OH)O⁻, -OPO(OR⁵)O⁻ oder -PO(OH)O⁻;

R⁵ C₁-C₂₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

20

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^+$ für $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_3^-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

5

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

10

Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloroessigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

15

20

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

25

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

30

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 einpolymerisiert enthalten, beispielsweise carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere wie beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Amide und Anhydride. Beispielfhaft seien genannt:

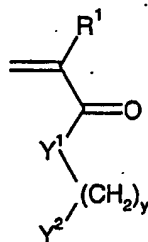
35

Säuren und ihre Salze wie beispielsweise (Meth)-acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und die jeweiligen Alkali- oder Ammoniumsalze; Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid;

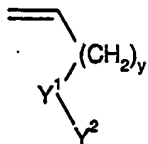
5

Ester wie beispielsweise (Meth)-acrylsäuremethylester, (Meth)-acrylsäureethylester, (Meth)-acrylsäure-n-butylester, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Di-n-butylfumarat,

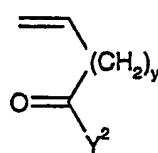
- 5 Weitere Beispiele für B3 sind Vinylacetat und Vinylpropionat sowie ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel III a bis III d,



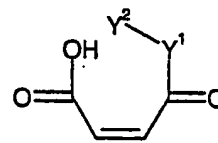
III a



III b



III c



III d

wobei die Formeln wie folgt definiert sind:

10

R^1 ist wie oben definiert,

Y^1 ist gewählt aus Sauerstoff oder NH,

15 y ist eine ganze Zahl, gewählt aus 1 oder 0,

Y^2 $[A^2-O]_s-[A^3-O]_u-[A^4-O]_v-R^8$

20

A^2 bis A^4 gleich oder verschieden und unabhängig voneinander $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2-$;

R^8 Wasserstoff, Amino- C_1-C_6 -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise CH_2-NH_2 , $-(CH_2)_2-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, $-CH_2-NHCH_3$, $-CH_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$; C_1-C_{24} -Alkyl; R^9-CO- , $R^9-NH-CO-$;

25

R^9 C_1-C_{24} -Alkyl;

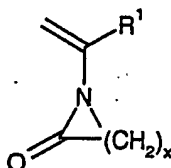
30 R^{10} Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, R^9-CO- ;

s ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 500;

- u gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 1 bis 5000;
- 5 v gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000;
- w gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000.
- 10 C₁-C₂₄-Alkylreste in Formel III a bis III d können verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylreste sein, wobei C₁-C₁₂-Alkylreste bevorzugt und C₁-C₆-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, 20 n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.
- In einer Ausführungsform verwendet man solche Pfcopolymere, welche aufgebaut sind aus
- 25 einer polymeren Pfcogrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens einem monoethylenisch ungesättigten Monomeren, gewählt aus B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, das mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthält, und optional weiteren Comonomeren B3.
- 30 In einer Ausführungsform verwendet man solche Pfcopolymere, welche aufgebaut sind aus
- einer polymeren Pfcogrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- 35 polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

Die in der im Folgenden beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Pfropfcopolymerisate, die kammartig aufgebaut sein können, können durch ihr Verhältnis von Seitenketten B zu polymerer Pfropfgrundlage A charakterisiert werden. Der Anteil der Seitenketten B an den Pfropfcopolymerisaten ist vorteilhaft größer als 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-Pfropfcopolymerisat. Bevorzugt beträgt der Anteil 55 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%.

Die Seitenketten B der Pfropfcopolymerisate enthalten als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen wie oben definiert sind.

Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- δ -valerolactam und N-Vinyl- ϵ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Seitenketten B vorzugsweise mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

Bevorzugte Heterocyclusen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

8

Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f.

5

Beispiele für ganz besonders bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung $A^1 - X^-$ für $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_3^-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$ steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

10

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

Die Quaternisierung kann insbesondere wie oben beschrieben vorgenommen werden.

15

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

20

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten Pfropfcopolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 in den Seitenketten einpolymerisiert enthalten, z.B. carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Anhydride und die wie oben stehend definiert sind.

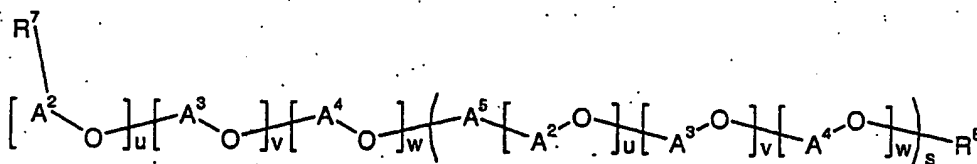
30

Die polymere Pfropfgrundlage A der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfcopolymerisate ist bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "polymer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mit umfassen.

35

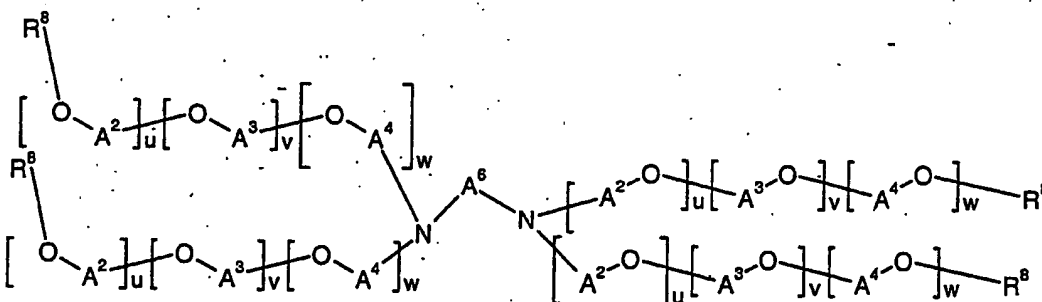
Besonders bevorzugte polymere Pfropfgrundlagen A haben ein mittleres Molekulargewicht M_n von mindestens 300 g.

Besonders bevorzugte polymere Pfropfgrundlagen A weisen die allgemeine Formel IV a



IV a

5 auf oder IV b



IV b

auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 R^7 Hydroxy, Amino, C_1 - C_{24} -Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy, iso-Hexoxy, R^9 -COO-, R^9 -NH-COO-, Polyalkoholrest wie beispielsweise Glycerinyl;
- 15 A^2 bis A^4 gleich oder verschieden und jeweils $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$, $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2$;
- R^8 Wasserstoff, Amino- C_1 - C_6 -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise $-CH_2-NH_2$, $-(CH_2)_2-NH_2$, $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$, $-CH_2-NHCH_3$, $-CH_2-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$;
- 20 C_1 - C_{24} -Alkyl;
 R^9 -CO-, R^9 -NH-CO-;

10

- A⁵ -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;
- A⁶ C₁-C₂₀-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome als Etherfunktionen unterbrochen sein kann;
- 5 B -(CH₂)_t-, Arylen, beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,8-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, substituiert oder unsubstituiert;
- n 1 oder, wenn R⁷ einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;
- 10 t ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 12;

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

- 15 Bei polymeren Pfropfgrundlagen A der Formel IV a handelt es sich vorzugsweise um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin. Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:

- 20 -(CH₂)₂-O-, -(CH₂)₃-O-, -(CH₂)₄-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-,
-CH₂-CHOR⁸-CH₂-O-

Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate als Pfropfgrundlage, wobei es sich bei den Copolymerisaten um statistische Copolymerisate oder um Block-

25 copolymerisate handeln kann.

- Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können frei vorliegen oder auch mit C₁-C₂₄-Alkoholen verethert, mit C₁-C₂₄-Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für diesen Zweck geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Alkohole, wie tert.-Butanol und mehrwertige Alkohole, z.B. Diole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Pro-
- 35 pandiol und Butandiol, und Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylenendgruppen
- 40 umgewandelt sein. Die Umwandlung der Hydroxyl-Endgruppen kann dabei nicht nur

nachträglich durch Umsetzung mit Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hydroxylaminen erfolgen, sondern diese Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter verwendet werden. Schließlich können die Hydroxyl-Endgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verethert werden.

Die C_1 - C_{24} -Alkylreste in Formel IV a und IV b können verzweigte oder unverzweigte C_1 - C_{24} -Alkylreste sein, wobei C_1 - C_{12} -Alkylreste bevorzugt und C_1 - C_6 -Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Das mittlere Molekulargewicht M_n der Polyether der allgemeinen Formel IV a beträgt mindestens 300 g/mol und ist in der Regel ≤ 100.000 g/mol. Es beträgt bevorzugt 500 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt bis 10.000 g/mol und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g/mol. Die Polydispersität der Polyether der allgemeinen Formel IV a ist in den meisten Fällen gering, beispielsweise im Bereich von 1,1 bis 1,8.

Man kann Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als polymere Pfropfgrundlage A verwenden. Der Begriff Homopolymerisate umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Polymerisate, die außer der polymerisierten Alkylenoxideinheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschließung des Polymerisats verwendet wurden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R^7 in Formel IV a und IV b), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxide oder auch Polyglycerin anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vor-

handenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IVa bzw. IVb verknüpft sein können.

5 Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin, anlagert.

10 Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethylenimin umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte M_n von 300 bis 20000 g, bevorzugt 500 bis 10000 g und besonders bevorzugt 500 bis 5000 g. Das Gewichtsverhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 0,5:1.

15 Es ist auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten M_n von 1500 bis 25000 g/mol als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

20 Es ist weiterhin möglich, anstatt IV a und IV b durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen C_1 - C_{12} -, bevorzugt C_1 - C_6 -Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethyldiisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

25 Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

30 Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid als polymere Pfropfgrundlage A verwendet, die einseitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

35 Ein Effekt von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, dass die Pfropfung leicht erfolgt.

40 Ein Effekt von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, dass bei erfolgter Pfropfung und gleicher Pfropfdichte wie bei Polypropylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu polymerer Pfropfgrundlage größer ist.

Die K-Werte der Pfropfcopolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bzw. 3 Gew.-% wässrigen Natriumchloridlösungen bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Bei 100% theoretischem Pfropfgrad wird das Molekulargewicht der Produkte gegeben durch Molekulargewicht der Pfropfbasis und dem Anteil der Comonomere, die als Seitenketten abreagieren. Je mehr Moleküle man als Pfropfbasis einsetzt, desto mehr Endmoleküle hat man und umgekehrt. Die Seitenkettendichte ist durch die Startermenge und die Reaktionsbedingungen einstellbar.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Pfropfcopolymerisate werden die Monomere B1 und/oder B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere in B3 Gegenwart der polymeren Pfropfgrundlage A radikalisch polymerisiert.

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man Monomer B1 oder B2 oder die Monomere B1 und B2 sowie gegebenenfalls B3 in der polymeren Pfropfgrundlage A löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus polymerer Pfropfgrundlage A, Monomer B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 und Radikalstarter vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die polymere Pfropfgrundlage A in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzen und Monomer B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3 (getrennt oder als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren. Die oben beschriebene Pfropfcopolymerisation kann in einem oder mehreren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Pro-

panol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol; sowie cyclische Ether, wie Dioxan.

Bevorzugt wird die Pfcopolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind A, B1 und/oder B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere B3 in Abhängigkeit von der verwendeten Wassermenge mehr oder weniger gut gelöst. Das Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Pfcopolymerisat.

Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pfcopolymerisate erhalten, die mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht wieder eine wässrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.

Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azoverbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Radikalstartern verwenden.

Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin und Kombinationen der vorgenannten Verbindungen mit Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, tert.-Butyl-

hydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-Butylhydroperoxid/ Natriumhydroxymethansulfat.

5 Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylper-neodecanoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisensalze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

10 Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter eingesetzt.

15 Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan, aber auch andere Reglertypen wie z.B. Bisulfit und Hypophosphit. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere B1 oder B2 oder Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls B3.

20 Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

25 Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, z.B. bei 0,5 oder 5 bar, ablaufen.

30 Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate als Hilfsmittel in der Lederherstellung verwenden. Besonders bevorzugt verwendet man die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate in der Nachgerbung.

35 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Lederhilfsmittel, enthaltend die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate. Als erfindungsgemäße Lederhilfsmittel können wässrige Dispersionen eingesetzt werden, die mindestens eines der oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate enthalten, und zwar üblicherweise in einer Konzentration von 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%. Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Lederhilfsmittel können beispielsweise sein: Fettungsmittel, Emulgato-

ren, anorganische Füllstoffe, Gerbstoffe, insbesondere Harzgerbstoffe, Sulfongerbstoffe oder Vegetabilgerbstoffe.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Leder unter Verwendung der erfindungsgemäßen Lederhilfsmittel und somit unter Verwendung der oben beschriebenen Pfropfcopolymerisate. Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gerbverfahren, insbesondere Nachgerbverfahren, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren bezeichnet.

10 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von nach an sich bekannten Methoden vorbehandelten Häuten von Tieren wie beispielsweise Rindern, Schweinen, Ziegen oder Hirschen, den sogenannten Blößen. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren nicht wesentlich, ob die Tiere beispielsweise durch Schlachten getötet wurden oder aber an natürlichen Ursachen verendet sind. Zu den konventionel-
15 len Methoden der Vorbehandlung gehören das beispielsweise das Äschern, Entkälken, Beizen und Pickeln sowie mechanische Arbeitsschritte, beispielsweise die Entfleischung der Häute.

20 Außerdem werden die wie oben beschrieben vorbehandelten Häute vor Beginn des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens bereits mit dem Fachmann bekannten gerbend wirkenden Substanzen behandelt, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mit mineralischen Gerbstoffen wie Aluminium- oder Titanverbindungen, mit Polymergerbstoffen, mit Syntanen oder mit Vegetabilgerbstoffen.

25 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man ein oder mehrere erfindungsgemäße Gerbmittel in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während der Nachgerbung zusetzt. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 4 bis 6 durchgeführt, wobei man beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten sinken kann.
30 Man kann den pH-Wert durch Zugabe absäuernder Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten senken.

Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 50°C durch. Bewährt hat sich eine
35 Dauer von beispielsweise 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens setzt man die oben beschriebenen Pfpofcopolymerisate zusammen mit einem oder mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Aldehyden, Syntanen, Harzgerbstoffen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Das Gewichtsverhältnis oben beschriebenes Pfpofcopolymerisat: herkömmlicher Gerbstoff bzw. Summe der herkömmlichen Gerbstoffe beträgt zweckmäßig von 0,01 : 1 bis 100 : 1. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man nur wenige ppm der herkömmlichen Gerbmittel den oben beschriebenen Pfpofcopolymerisaten zu. Besonders vorteilhaft ist es jedoch, auf die Beimischung herkömmlicher Gerbstoffe ganz zu verzichten.

Die genannten Propfcopolymerisate werden üblicherweise in Form von wässrigen Lösungen oder wässrigen Dispersionen in Mengen von 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens setzt man oben beschriebene Pfpofcopolymerisate in einer Portion oder in mehreren Portionen zu.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Lederfarbstoffe in gerbereitechnisch üblichen Mengen zu.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Detergenzien und/oder Netzmittel in gerbereitechnisch üblichen Mengen zu.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachgerbverfahrens dem Fachmann an sich bekannte Mittel in gerbereitechnisch üblichen Mengen ein, beispielsweise Fettlicker, Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe und Emulgatoren.

Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. beispielsweise 2 bis 6, Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt unter Verwendung der erfindungsgemäßen Hilfsmittel für die Lederherstellung. Die erfindungsgemäß

18.

hergestellten Leder enthalten die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate. Die erfindungsgemäßen Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise sind sie besonders festnarbig. Außerdem zeigen sie eine besonders gute egalisierende und farbvertiefende Wirkung, was zu besonders brillant gefärbten Ledern führt. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten die oben beschriebenen Ppropfcopolymerisate besonders gleichmäßig über den Querschnitt verteilt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Unter Bekleidungsstücke sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Schuhe, Handschuhe, Hosen, Schuhe, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. Unter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten. Beispielhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispielhaft Autositze genannt.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßen Ledern.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Beispiele

25

1. Synthese von erfindungsgemäß verwendeten Ppropfcopolymerisaten

1.1. Synthese von Ppropfcopolymerisat 1 („P1“)

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 10 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 600 g/mol (Pluriol®E, BASF Aktiengesellschaft) und 56,2 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde eine Mischung von 27,5 g N-Vinylpyrrolidon und 12,5 g N-Vinylimidazol kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden zugegeben. Gleichzeitig mit dieser Mischung wurden kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden 0,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50®, Fa. Wako Chemicals) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf 60°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid in 1,72 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurden 0,2 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 6,26 ml Wasser zugefügt. Es wurde eine klare, leicht gelbe Polymerlösung erhalten. Der Feststoffanteil betrug 42 Gew.-%.

Der K-Wert wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 bei 25°C in 3 Gew.-% wässriger NaCl-Lösung bestimmt und betrug 40.

1.2. Synthese von Pfropfcopolymerisat 2 („P2“)

5

In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 120 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 9000 g/mol und 120 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 80°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde mit der Zugabe einer Mischung von 280 g N-Vinylpyrrolidon und 2,8 g Mercaptoethanol begonnen. Dazu wurden zunächst 5 Gew.-% der Mischung auf einmal und nach 15 Minuten der Rest über einen Zeitraum von 6 Stunden kontinuierlich zugegeben. Gleichzeitig mit der ersten Zugabe der Mischung wurde mit der kontinuierlichen Zugabe einer Lösung von 3,5 g tert.-Butylperpivalat in 60 g Isopropanol begonnen und die Zugabe über einen Zeitraum von 7 Stunden durchgeführt. Die Temperatur wurde bei 80°C gehalten. Anschließend wurden weitere 1,4 g tert.-Butylperpivalat in 8 g Isopropanol zugegeben und danach weitere 2 Stunden bei 80°C gerührt.

10

15

Anschließend wurde auf 100°C erhitzt und über 1 Stunde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt.

20

Man erhielt eine Lösung von Pfropfcopolymer 2 mit einem Feststoffgehalt von 47,7 Gew.-% und einem wie oben bestimmten K-Wert von 27,7.

2. Anwendungstechnische Prüfung

25

Allgemeine Bemerkung:

Bei Polymer V 1 handelte es sich um Acrylsäure-Acrylamid-Copolymer mit einem K-Wert nach Fikentscher von 70, Comonomerverhältnis in mol-%: (Acrylsäure:Acrylamid) 90:10.

30

Bei Polymer V2 handelt es sich um Acrylsäure-Acrylamid-Copolymer Comonomerverhältnis in mol-%: (Acrylsäure:Acrylamid) 85:15 (Acrylsäure/Acrylamid) und einem K-Wert nach Fikentscher von 25.

35

2.1. Herstellung von Schuhoberleder

Zwei handelsübliche Rinder-Wetblue (Fa. Packer, USA) wurden auf eine Stärke von 1,8-2,0 mm gefalzt und in acht Streifen zu je ca. 1000 g geschnitten. Anschließend wurden die Streifen in einem Fass (50 l) und einer Flottenlänge von 200 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat und 0,4 Gew.-% NaHCO_3 sowie

40

20

1 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf separate Walk-Fässer verteilt.

- 5 Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden die Fässer 1 bis 4 bei 25-35°C mit je 1 Gew.-% einer 50 Gew.-% (Feststoffgehalt) wässrigen Lösung von Farbstoffen dosiert, deren Feststoffe wie folgt zusammen gesetzt waren:

- 70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
10 30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16;
und 10 Minuten im Fass gewalkt.

- 15 Entsprechend wurden die Gerbfässer 5 bis 8 mit je 100 Gew.-% Wasser und mit je 1 Gew.-% einer 50 Gew.-% einer wässrigen Lösung des Farbstoffs aus DE-A 197 40 473, Beispiel 4.3 beschickt.

- 20 Anschließend wurden wie in Tabelle 1 angegeben je 4 Gew.-% Nachgerbstoff gemäß Tabelle 1, gefolgt von 4 Gew.-% Sulfongerbstoffs aus Beispiel K1 von EP-B 0 459 168, und 2 % Harzgerbstoff Relugan® DLF; beide kommerziell erhältlich bei BASF Aktiengesellschaft. Danach wurden die Streifen 45 Minuten bei 15 Umdrehungen/min im Fass gewalkt. Danach wurden 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa® zugesetzt. Nach 30 Minuten wurden weitere 2 Gew.-% des jeweiligen Farbstoffs nachdosiert.

- 25 Anschließend wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6-3,8 abgesäuert. Nach 20 Minuten wurden die Flotten durch ein optisches Verfahren bzgl. der Auszehrung bewertet und abgelassen. Die Leder wurden danach mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50 °C 5 Gew.-% Lipodermlicker® CMG und 2 Gew.-% Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wird mit 1 % Gew.-% Ameisensäure abgesäuert.

30

Die gewaschenen Leder wurden getrocknet, gestolzt und nach den in Tabelle 3 festgelegten Prüfkriterien bewertet. Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

Tabelle 1 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder 2.1.3, 2.1.4, und 2.1.7 2.1.8 sowie der Vergleichsleder V 2.1.1, V 2.1.2, und V2.1.5, V2.1.6.

Ver- such Nr.	Fass	Nach gerb- stoff	Ledereigenschaften						sonsti- ges
			Fülle	Weich- heit	Farb- Stärke (Fär- bung)	Durch- färbung (Schnitt)	Egalität Färbung	Narben- festig- keit	Flotten- aus- zehrung
V2.1.1	1	V1	3	2	3	4	3	3,5	4
V2.1.2	2	V2	2	3	2	3	2,5	2	3
2.1.3	3	P1	1,5	2	2	2	2	2	2,5
2.1.4	4	P2	2,5	1,5	1	2	1,5	2,5	2
V2.1.5	5	V1	2,5	2	3,5	3	3,5	4	4
V2.1.6	6	V2	2	2,5	2,5	2	2	2,5	2,5
2.1.7	7	P1	2	2	2	1,5	1,5	2,5	1,5
2.1.8	8	P2	2	2,5	1,5	1,5	1	2	2

5. 2.2 Chrom-freie Herstellung von Möbelleder

Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde mit (bezogen auf die Pickelblöße)
1,25 Gew.-% Glutardialdehyd und 3 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168,
Beispiel K1 in ein wet-white-Halbzeug überführt. Nach der Vorgerbung lag der pH-Wert
bei 3,9. Die Halbzeuge wurden nach dem Abwelken auf eine Stärke von 1,2 mm ge-
falzt und in Streifen zu je ca. 350 g geschnitten.

In separaten Fässern wurden die Streifen mit 100 Gew.-% Wasser, 6 Gew.-% des Sul-
fongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 (BASF Aktiengesellschaft), 4 Gew.-%
des Vegetabilgerbstoffs Tara® (BASF Aktiengesellschaft), Harzgerbstoff 2,5 % Relu-
gan S® (BASF Aktiengesellschaft) sowie 1,5 Gew.-% Farbstoff über 60 Minuten bei
25°C-30°C im Fass bei 10 Umdrehungen/min im Fass gewalkt.

Es kamen folgende Farbstoffe zum Einsatz.

In den Fässern 1 bis 4 wurde Farbstoff nach Beispiel 5.20 aus WO 98/41581 einge-
setzt;

in den Fässern 5 bis 8 wurde Farbstoff nach Beispiel 4.18 aus EP-B1 0 970 148 einge-
setzt.

Anschließend wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert 3,6 gestellt und nach 20 Minuten die Flotte abgelassen.

- 5 In die frische Flotte (100 Gew.-%) dosierte man je 5 Gew.-% Nachgerbstoff gemäß Tabelle 2, gefolgt von je 6 Gew.-% des handelsüblichen Fettungsmittels Lipodermli-cker® CMG der BASF Aktiengesellschaft, 1 Gew.-% Lipamin® OK und weitere 1,5 Gew.-% des jeweiligen Farbstoffs. Nach einer Walkzeit von weiteren 60 Minuten wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,2 eingestellt, Proben von der Flotte gezo-
10 gen und die Flotte abgelassen. Die Leder wurden zweimal mit je 100 % Wasser gewa-
schen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50°C getrocknet. Nach dem Stollen werden die Leder wie unten stehend beurteilt.

- 15 Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem wie in der Schule von 1 (sehr gut) bis 6 (ungenügend). Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Krite-
rien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung.

Tabelle 2 Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Leder 2.2.3, 2.2.4, und 2.2.7, 2.2.8 sowie der Vergleichsleder V 2.2.1, V 2.2.2, und V2.2.5, V2.2.6.

Ver- such Nr.	Fass	Nach gerb- stoff	Ledereigenschaften						Sonsti- ges
			Fülle	Weich- heit	Nar- ben- Festig- keit	Farbstär- ke (Färbung)	Egalität Färbung	Durch- färbung (Schnitt)	
V2.2.1	1	V1	4	2,5	4	3	3	4	4
V2.2.2	2	V2	3	4	2	2	3	2,5	3
2.2.3	3	P1	3	3	2	1	2	1,5	2
2.2.4	4	P2	2,5	2	2,5	1	1,5	2	2
V2.2.5	5	V1	3	3	4	3,5	4	3	4
V2.2.6	6	V2	3	4,5	2,5	2	3	2	2,5
2.2.7	7	P1	2	3,5	2	1	1,5	1,5	1,5
2.2.8	8	P2	2	2,5	2	1,5	1	1,5	2

- 20 Die erfindungsgemäß hergestellten Möbelleder wiesen hervorragende Fülle und Nar-
benfestigkeit mit einer ausgezeichneten Farbstoffdispergierung und Fixierung auf. Wei-
terhin wurde beobachtet, dass durch das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren Ger-
bereihilfsmittel im Leder gleichmäßiger verteilt wurden und die sogenannte Auszehung
25 verbessert wurde, das Angebot an Gerbereihilfsstoffen insbesondere der Farbstoffe
wurde also besser genutzt. Zudem konnte die Abwasserbelastung entsprechend ge-
senkt werden.

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Lederherstellung

Zusammenfassung

- 5 Verwendung von Ppropfcopolymerisaten, die mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer einpolymerisiert enthalten, enthaltend mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, als Hilfsmittel für die Lederherstellung.